

#2  
EJ4  
PCT/FR 00/02017

# BREVET D'INVENTION

Frod 2017

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIÈGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **13 JUIL 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9909088**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**  
DATE DE DÉPÔT **13 JUIL 1999**

1 **NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
**À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**  
**BREVATOME**  
**3, rue du Docteur Lancereaux**  
**75008 PARIS**

2 **DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale  
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 7068 80 références du correspondant B 13315.3/MDT 01 53 83 94 00  
12.06.98 DD 1938

**Établissement du rapport de recherche**

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

**Titre de l'invention** (200 caractères maximum)

**ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES ET LEUR UTILISATION COMME DOPANTS POUR LA FABRICATION DE FILMS CONDUCTEURS DE POLYANILINE ET POUR LA FABRICATION DE MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE POLYANILINE.**

3 **DEMANDEUR (S)** n° SIREN

code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**  
**Etablissement public de Caractère Scientifique,**  
**Technique et Industriel**

Nationalité (s)

**Française**

Adresse (s) complète (s)

**31,33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème**

Pays

**France**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 **INVENTEUR (S)** Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 **RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 **DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 **DIVISIONS**

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 **SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**

(nom et qualité du signataire)

**E. WEBER**  
**422-5/SU02**

*WE*

**SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION**

**SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI**

*[Signature]*

**DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR**

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

**DEPARTEMENT DES BREVETS**

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

**B 13315.3/MDT**

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9909088

**TITRE DE L'INVENTION :**

**ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES ET LEUR UTILISATION COMME  
DOPANTS POUR LA FABRICATION DE FILMS CONDUCTEURS DE POLYANILINE  
ET POUR LA FABRICATION DE MATERIAUX COMPOSITES CONDUCTEURS  
A BASE DE POLYANILINE.**

**LE(S) SOUSSIGNÉ(S)**

**E. WEBER  
c/o BREVATOME  
3 rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS**

**DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)** (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**OLINGA Thomas**

**12, rue Gabriel Péri  
38000 GRENOBLE**

**PRON Adam**

**55, rue de Stalingrad  
38100 GRENOBLE**

**TRAVERS Jean-Pierre**

**14, rue Stendhal  
38400 SAINT-MARTIN D'HERES**

**FRANCE**

**NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance)  
lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.**

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

**PARIS LE 13 Juillet 1999**

**E. WEBER  
422-5/S002**

WE

ACIDES SULFONIQUES ET PHOSPHONIQUES ET LEUR UTILISATION  
COMME DOPANTS POUR LA FABRICATION DE FILMS CONDUCTEURS  
DE POLYANILINE ET POUR LA FABRICATION DE MATERIAUX  
COMPOSITES CONDUCTEURS A BASE DE POLYANILINE.

5

## DESCRIPTION

## Domaine technique

La présente invention concerne de nouveaux  
acides sulfoniques et phosphoniques, utilisables en  
particulier comme dopants pour la fabrication de  
10 matériaux conducteurs de l'électricité à base de  
polyaniline.

De façon plus précise, elle concerne la  
fabrication de films de polyaniline hautement  
conducteurs, ayant de bonnes propriétés mécaniques et  
15 pouvant être utilisés soit sous la forme de films  
minces déposés sur un substrat approprié, soit sous la  
forme de films auto-supportés.

Elle concerne également la fabrication de  
films de matériaux composites conducteurs à base de  
20 polyaniline et de polymère isolant.

Ces films de polyaniline et de matériaux à  
base de polyaniline peuvent être utilisés dans le  
blindage électromagnétique, comme matériaux  
antistatiques ou comme électrodes semi-transparentes  
25 dans des dispositifs optoélectroniques.

## État de la technique antérieure

Généralement, on prépare des films de  
polyaniline conducteurs à partir d'une solution de  
polyaniline dans un solvant organique par coulée de la

solution et évaporation du solvant. Pour obtenir un film conducteur, il est nécessaire que la polyaniline soit conductrice. Or, la polyaniline est généralement obtenue dans sa forme basique qui n'est pas  
5 conductrice, il est donc nécessaire de convertir cette forme basique en une forme protonée conductrice, soit avant la préparation du film, soit après sa fabrication.

Cette conversion peut être obtenue par un  
10 agent dopant approprié, généralement par un acide pour faire subir à la polyaniline une réaction de protonation.

La protonation de la polyaniline, après obtention du film, est une complication difficilement  
15 acceptable sur le plan industriel. De plus, il est difficile d'obtenir dans ce cas un produit homogène puisque la protonation est effectuée à l'état solide.

Un autre problème rencontré pour la préparation de films de polyaniline réside dans le fait  
20 que la polyaniline est un polymère à la fois infusible et très difficile à dissoudre.

Le document [1] : Synthetic Metals, 21, 1987, pp. 21-30, illustre l'emploi d'acide acétique pour former à partir d'une polyaniline sous forme  
25 éméraldine, une solution de polyaniline protonée qui peut conduire à la formation de films de polyaniline par évaporation du solvant.

Cependant les films obtenus à partir de ces solutions ont une faible conductivité (0,5 à 2 S/cm) et  
30 de très mauvaises propriétés mécaniques. De plus, ils

résistent mal à la déprotonation, ce qui entraîne une forte décroissance de la conductivité du polymère.

La référence [2] : Polymer, 34, n°20, 1993, pp. 4235-4240, illustre l'utilisation de diesters d'acides phosphoriques pour protoner une polyaniline sous forme émeraaldine et la rendre soluble dans divers solvants tels que le toluène, le chloroforme et le tétrahydrofurane (THF) en vue de préparer des films de polyaniline conducteurs. Dans ce cas, l'agent protonant agit simultanément comme plastifiant et facilite ainsi la mise en œuvre de polyanilines sous forme de films ou sous forme de matériaux composites.

La référence [3] : Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97, illustre l'utilisation d'un autre agent de protonation de la polyaniline constitué par l'acide dodécylbenzènesulfonique. Comme précédemment l'emploi de cet agent de protonation facilite la mise en œuvre de la polyaniline sous forme de films. Bien que les films obtenus conformément aux références [2] et [3] soient plus résistants à la déprotonation, ils possèdent des propriétés mécaniques médiocres et une conductivité moyenne.

On peut obtenir des films présentant une conductivité élevée, excédant par exemple 300 S/cm, par évaporation d'une solution comprenant une polyaniline, de l'acide camphre sulfonique comme dopant et du méta-crésol comme solvant, comme il est décrit dans J. Chem. Phys., 103, 22, 1995, pp. 9855-9863 [4].

Cette solution qui paraît intéressante, présente l'inconvénient que les films contiennent 12 à 14 % en poids de méta-crésol résiduel qui est un

produit toxique. Un autre système de dopant et de solvant tel que le système acide de 4-éthylbenzène sulfonique - hexafluoropropanol, décrit dans la référence [5] : Polymer Preprints, 36, 1995, pp. 396-397, conduit à un film hautement conducteur, mais l'emploi de cet alcool fluoré à l'échelle industrielle n'est pas possible à cause de sa toxicité et de son coût élevé.

La référence [6] : J. Phys. : Condens. Matter, 10, 1998, pp. 8293-8303, décrit l'emploi système acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique - acide dichloroacétique, qui permet d'obtenir une conductivité élevée. Cependant, les films obtenus possèdent de faibles propriétés mécaniques.

Ainsi, aucun des systèmes décrits ci-dessus acceptables pour une mise en œuvre à l'échelle industrielle ne permet d'obtenir simultanément un film de polyaniline, ayant une conductivité et des propriétés mécaniques élevées, notamment une bonne flexibilité.

Le problème se pose également d'obtenir des matériaux composites conducteurs à partir d'un mélange de polyaniline avec des polymères isolants, ayant à la fois de bonnes propriétés conductrices et de bonnes propriétés mécaniques.

La référence [7] : Physical Review B, 50, 1994, pp. 13931-13941, et la référence [8] : WO-A-98/05040, décrivent la fabrication de composites conducteurs comprenant une matrice hôte polymère dans laquelle est répartie une polyaniline



conductrice, présentant des seuils de percolation extrêmement bas, inférieurs à 1 %.

Le seuil de percolation peut être défini comme la fraction volumique minimale de phase conductrice qui rend le matériau conducteur à l'échelle macroscopique.

Ce seuil de percolation peut être déterminé à partir de la formule suivante :

10 
$$\sigma(f) = c(f-f_c)^t$$

dans laquelle :

- $\sigma$  représente la conductivité,
- $c$  est une constante,
- $t$  est l'exposant critique,
- 15 -  $f$  représente la fraction volumique de la phase conductrice, et
- $f_c$  est la fraction de la phase conductrice au seuil de percolation.

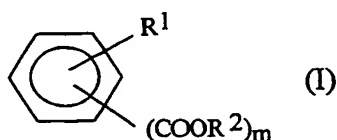
Dans des composites à faible seuil de percolation, on pourrait penser que les propriétés mécaniques de la phase conductrice ne devraient pas influencer beaucoup sur les propriétés mécaniques du composite puisque cette fraction est très faible.

Cependant, on constate que les propriétés mécaniques du composite sont détériorées par la présence de la phase conductrice de polyaniline, même dans des systèmes ayant un très faible seuil de percolation. Par conséquent, il est d'un grand intérêt d'améliorer les propriétés mécaniques de la polyaniline dans de tels composites.

# Exposé de l'invention

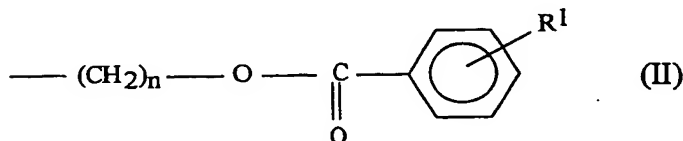
La présente invention a précisément pour objet de nouveaux agents dopants des polyanilines, qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques de films de polyaniline dopés par ces agents. Ces nouveaux dopants agissent à la fois comme plastifiant et comme agent protonant. Ils permettent l'obtention de conductivités élevées jusqu'à environ 200 à 300 S/cm et une amélioration concomitante des propriétés mécaniques des films de polyanilines et des composites conducteurs à base de polyaniline avec des polymères isolants, au voisinage et au-dessus du seuil de percolation.

Ainsi, l'invention a pour objet un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :



dans laquelle :

- $\text{R}^1$  représente  $-\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,
- $\text{R}^2$  est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et  $m$  est égal à 1 ou 2, ou
- $\text{R}^2$  est un groupe de formule :



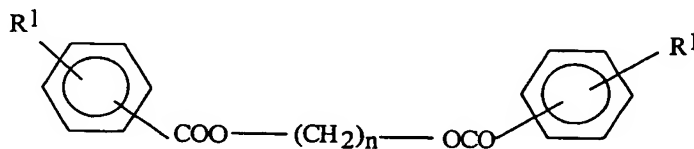
dans laquelle  $\text{R}^1$  est tel que défini ci-dessus et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 16, et  $m$  est égal à 1.

Dans cette formule, le groupe  $R^2$  est un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone de façon à former un groupe hydrophobe jouant le rôle de plastifiant et permettant d'améliorer la solubilité des polyanilines dans des solvants organiques.

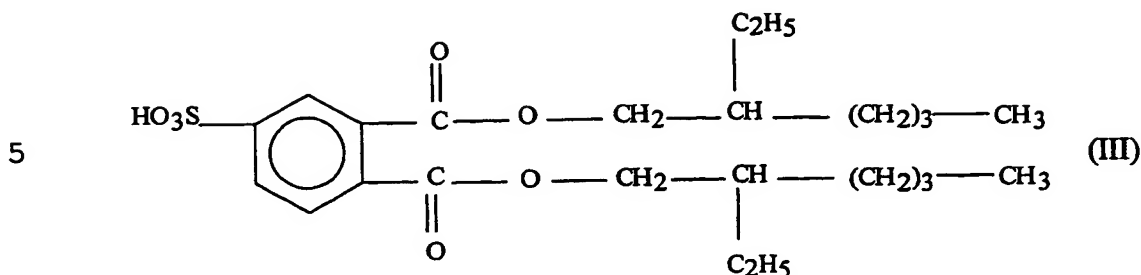
A titre d'exemple de groupe susceptible d'être utilisé, on peut citer par exemple le groupe 2-éthyl-hexyle.

Dans le cas où  $m$  est égal à 2, ces acides phosphoniques ou sulfoniques correspondent à des esters d'acides phtalique, isophtalique et téréphtalique fonctionnalisés avec un groupement acide du type  $-SO_3H$  ou  $-PO_3H_2$ .

Dans le cas où  $m$  est égal à 1, il s'agit de benzoates fonctionnalisés sur le cycle aromatique par les groupements acides précités ou de dibenzoates fonctionnalisés également par des groupements acides et répondant à la formule :



A titre d'exemple, l'acide sulfonique peut répondre à la formule :



10 Ces acides sulfoniques ou phosphoniques peuvent être préparés à partir des acides phtaliques ou benzéniques fonctionnalisés correspondants répondant à la formule :



20 dans laquelle  $R^1$  et  $m$  sont tels que définis ci-dessus par estérification de ces acides au moyen d'un alcool de formule  $R^2OH$  dans laquelle  $R^2$  est tel que défini ci-dessus.

25 Les acides de formule (IV) utilisés comme produits de départ dans ce procédé sont des produits du commerce ou peuvent être préparés par sulfonation ou phosphorylation des acides phtaliques ou de l'acide benzénique.

30 Dans le cas où  $R^2$  représente le groupe de formule (II) et  $m$  est égal à 1, on peut préparer l'acide sulfonique ou phosphonique de la même façon par estérification de l'acide de formule (IV) avec l'alcool correspondant  $R^2OH$  où  $R^2$  est le groupe de formule (II), soit alternativement par condensation de deux molécules

de formule (IV) avec  $m = 1$ , avec un diol de type  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ .

Les acides sulfoniques et phosphoniques décrits ci-dessus présentent de bonnes propriétés comme agent protonant en raison du groupe  $\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , et comme plastifiant et solubilisant grâce à la présence du groupe :

10



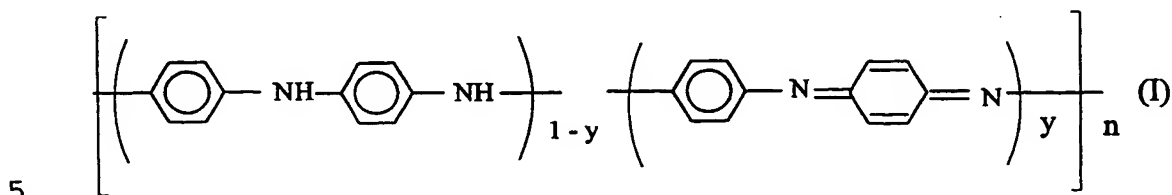
Ainsi, ils peuvent être mis en œuvre dans des compositions pour la fabrication de films de polyaniline.

Aussi, l'invention a également pour objet une composition pour la fabrication de films de polyaniline, constituée par une solution dans un solvant organique d'une polyaniline sous la forme émeraaldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique répondant à la formule (I) donnée ci-dessus.

Dans cette composition, le rôle du dopant fonctionnalisé de formule (I) est d'améliorer les propriétés mécaniques et plus particulièrement la flexibilité des films ou des dépôts obtenus à partir de la composition par évaporation du solvant.

La polyaniline utilisée dans cette composition est sous forme d'émeraaldine base. Elle peut être préparée par polymérisation oxydative classique ou

par polymérisation enzymatique ou par d'autres procédés tels que la polymérisation électrochimique. L'éméraldine base répond à la formule :

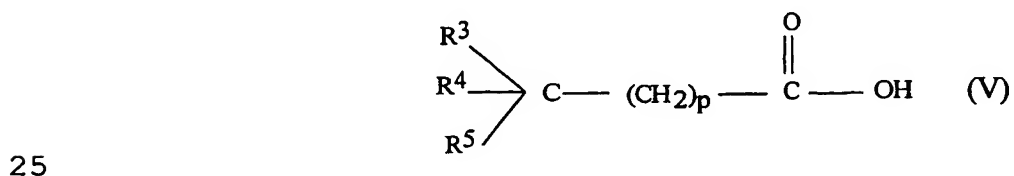


avec  $y = 0,5$ .

On précise que selon l'invention, on entend par polyaniline non seulement les polyanilines obtenues par polymérisation de l'aniline, mais également les polyanilines obtenues à partir d'aniline substituée sur le cycle ou sur l'azote.

Les solvants utilisés dans cette composition peuvent être de divers types, mais on préfère utiliser des solvants non toxiques et peu coûteux qui n'ont pas tendance à rester dans la matrice du film de polyaniline après coulée et évaporation du solvant.

Aussi, on utilise de préférence comme solvant, des dérivés halogénés d'un acide carboxylique de formule :



dans laquelle  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  et  $\text{R}^5$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent H ou un atome d'halogène choisi parmi F, Cl et Br, au moins l'un des  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  et

$R^5$  représentant un atome d'halogène, et p est égal à 0,1 ou 2.

Lorsque les dérivés répondant à la formule (V) comprennent 2 ou 3 atomes d'halogènes, ceux-ci  
5 peuvent bien entendu être différents.

A titre d'exemple de solvants utilisables, on peut citer les acides dichloroacétique, difluoroacétique,  $\alpha$ -trifluoroacétique, chlorodifluoroacétique, 2-chloropropionique, 2-bromobutyrique et 2,2-  
10 dichloro-propionique.

Dans les compositions de l'invention pour la fabrication de films de polyaniline conducteurs, les teneurs en polyaniline et en dopant de la solution sont telles que le rapport molaire du dopant à la  
15 polyaniline sous la forme éméraldine base est dans la gamme de 0,4 à 0,6.

Ce rapport est calculé sur la base d'une masse molaire de l'éméraldine base correspondant à un motif monomère de l'éméraldine qui est de 90,5 g. La  
20 teneur en polyaniline de la solution est généralement située dans la gamme de 0,1 à 1 % en poids.

Dans le cas où l'on utilise des concentrations élevées, le temps de stockage de la solution doit être réduit pour éviter la gélification.

25 Pour préparer un film de polyaniline à partir de cette composition, on coule la solution sur un support et on procède à l'évaporation du solvant. Le support peut être laissé ou on peut fabriquer un film auto-supporté en le séparant du support.

L'invention a également pour objet une composition pour la fabrication de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline, qui comprend :

- un solvant organique,
- 5       - une polyaniline sous la forme éméraldine base,
- un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique de formule (I) décrit ci-dessus,
- un polymère isolant, et
- un plastifiant du polymère isolant.

10       Dans cette composition, les dopants et les solvants organiques utilisés sont identiques à ceux cités dans le cas de la composition pour la fabrication de films de polyaniline.

15       Les concentrations en polyaniline et en dopant dans la solution sont également situées dans les mêmes gammes.

20       Dans cette composition, le rôle du dopant fonctionnalisé est non seulement d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment la flexibilité, mais aussi d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite à base de polyaniline et de polymère isolant.

25       Les polymères isolants utilisés peuvent être de différents types. A titre d'exemple, on peut citer le polystyrène, le poly(métacrylate de méthyle), les polymères cellulosiques, les poly(chlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyesters et les polyuréthanes.

30       Dans cette composition, on utilise également un plastifiant du polymère isolant. On peut utiliser des plastifiants classiques tels que les



diesters des acides phtaliques, les diesters d'acides dicarboxyliques et les triesters d'acide phosphorique.

Le choix de ces plastifiants permet encore d'abaisser le seuil de percolation du matériau composite.

Les teneurs en plastifiant et en polymère isolant de la composition sont choisies de façon à obtenir une conductivité satisfaisante du matériau composite.

Généralement, on prépare la composition en mélangeant une première solution de la polyaniline et du dopant dans le solvant à une deuxième solution dans le même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

La concentration de la première solution en polyaniline et en dopant est généralement de 0,1 à 1 % en poids.

La concentration de la deuxième solution en polymère isolant et en plastifiant est généralement de 5 à 10 % en poids et le rapport de la teneur en plastifiant sur la teneur en polymère isolant est généralement de 20 à 45 % en poids.

Pour préparer la composition, on mélange les deux solutions pendant un temps suffisant pour obtenir une bonne homogénéité.

Pour préparer le matériau composite, on coule ensuite ladite composition pour former un film et on évapore lentement le solvant.

L'évaporation peut être réalisée à la température ambiante ou à une température supérieure, par exemple de 25 à 40°C, sous atmosphère d'azote.

Généralement, les quantités de solution mélangées sont telles que l'on obtient, après évaporation du solvant, un matériau composite comprenant :

- 5       a) 0,06 à 10 % en poids de polyaniline et de dopant,  
b) 55 à 99,9 % en poids de polymère isolant, et,  
c) jusqu'à 44,94 % en poids de plastifiant du polymère isolant.

10       D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

#### **Exposé détaillé des modes de réalisation**

15       Les exemples qui suivent illustrent l'emploi de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho, c'est-à-dire l'acide sulfonique de formule (III) comme dopant pour la fabrication de films de polyaniline et de films de  
20       matériau composite à base de polyaniline.

#### **Exemple 1**

Dans cet exemple, on prépare un film auto-supporté hautement conducteur de polyaniline conforme à  
25       l'invention, qui possède d'excellentes propriétés mécaniques, notamment de flexibilité. Le dopant utilisé est l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho, c'est-à-dire l'acide sulfonique de formule (III).

Ce dopant permet de rendre conductrice la polyaniline émeraaldine base.

a) Préparation de l'émeraaldine base.

5           On prépare l'émeraaldine base selon une version modifiée du procédé décrit dans la publication de P.M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou et D. Djurado dans Synthetic Metals, 95, 1998, pp. 29-45 [9]. On effectue la réaction à  $-27^{\circ}\text{C}$ .

10           Premièrement une solution d'aniline est préparée dans un mélange eau-alcool-HCl et LiCl. La composition exacte est la suivante : 10 ml (0,1097 mole) d'aniline, 85 ml de solution 3M HCl, 95 ml d'éthanol et 16 g de LiCl. A cette solution, on

15   ajoute la solution contenant l'oxydant, préalablement refroidie à  $-27^{\circ}\text{C}$ , dont la composition est la suivante : 6,25 g (0,0274 mole) de persulfate d'ammonium, 60 ml de solution 2M HCl et 8 g de LiCl. On effectue la réaction en mesurant en permanence la

20   température et le potentiel de la solution. Après environ 2 heures, on ajoute une solution réductrice, composée de 3,64 g (0,0183 mole) de  $\text{FeCl}_2$ , 5 g de LiCl et 50 ml de HCl 2M pour mieux contrôler l'état d'oxydation de la polyaniline. Après 1 heure

25   supplémentaire, on arrête la réaction en séparant le polymère précipité, soit par centrifugation, soit par filtration. On lave ensuite plusieurs fois le précipité à l'eau distillée, puis au méthanol et finalement on le sèche jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le sel

30   d'émeraaldine ainsi obtenu est ensuite transformé en émeraaldine base par traitement dans 2 litres de

solution aqueuse de  $\text{NH}_3$ , 0,3M pendant 48 heures. On rince ensuite l'éméraldine base dans 5 à 6 litres d'eau distillée, puis dans 2 litres de méthanol, puis on la sèche jusqu'à obtention d'une masse constante.

5 Dans l'étape suivante, on élimine les fractions de faible poids moléculaire par des extractions successives au méthanol et au chloroforme dans un Soxhlet. La viscosité inhérente de l'éméraldine base ainsi obtenue en solution à 0,1 % en poids dans  
10 l'acide sulfurique à 98 % est de 2,25 dl/g.

b) Préparation de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho.

15 On mélange 6,3 g (25,6 mmole) d'acide 4-sulfophtalique sous forme de solution aqueuse à 50 % en poids, à 10 g (76,8 mmole) de 2-éthyl-1-hexanol à température ambiante, sous un flux d'azote. On élève la température du mélange à 110 - 120°C. La réaction est  
20 poursuivie à cette température pendant 2 à 3 heures en éliminant constamment l'eau produite dans la réaction par distillation. On verse ensuite le mélange réactionnel dans une solution aqueuse de HCl 1M. Après  
25 5 à 10 min, le mélange se sépare en deux phases. On recueille la phase organique, qui est lavée 3 fois avec une solution aqueuse de HCl 1M. Le produit est ensuite extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther et des impuretés volatiles, le produit est séché sur  $\text{MgSO}_4$ .  
30 Finalement, le produit est identifié et caractérisé par analyse élémentaire, spectroscopie IR, spectroscopie de masse et RMN du proton.

c) préparation du film auto-supporté et hautement conducteur de la polyaniline.

On mélange 140 mg de polyaniline base et 369 mg de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho avec 48 ml d'acide dichloroacétique. On agite vigoureusement le mélange à température ambiante pendant 4 à 5 jours jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'évolution du spectre UV-Vis-PIR. La solution formée est filtrée sur un microfiltre de 0,45  $\mu\text{m}$ . On coule un film à partir de cette solution par évaporation à 40°C sous flux d'azote. On rince le film obtenu à l'eau et on le sèche sous vide à 50°C. Le film possède une excellente flexibilité : il peut être plié plusieurs fois sans aucune dégradation. Les analyses élémentaires montrent que le film ne contient plus de solvant. Sa conductivité mesurée par une méthode à 4 contacts est typiquement de 200 S/cm à température ambiante.

**Exemple comparatif 1.**

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution sauf que l'on utilise l'acide camphre-sulfonique comme dopant à la place de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho, dans le même rapport molaire dopant/mère de polyaniline. On obtient un film de conductivité voisine mais ses propriétés mécaniques sont nettement plus mauvaises. En, particulier, il se casse au pliage.

**Exemple comparatif 2.**

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer la solution sauf que l'on utilise le m-crésol comme solvant à la place de l'acide dichloroacétique. On obtient un film de conductivité voisine, cependant il subsiste 10 à 15 % en poids de solvant dans le film même après un pompage prolongé. Le m-crésol résiduel est à l'origine de l'odeur désagréable du film. De plus, à cause du relargage lent du solvant, les propriétés mécaniques et électriques du film changent avec le temps.

**Exemple 2**

Dans cet exemple, on prépare un film auto-supporté hautement conducteur de polyaniline dopée avec l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 1. Mais, on remplace l'acide dichloroacétique par l'acide chlorodifluoroacétique. Après coulée, on obtient un film flexible dont la conductivité, mesurée en utilisant la technique standard à quatre pointes, vaut 100 S/cm.

**Exemple 3**

Dans cet exemple, on prépare un film de composite conducteur à base de polyaniline conforme à l'invention, en utilisant comme polymère isolant le poly(méthacrylate de méthyle). On effectue la préparation de la polyaniline éméraldine base et du

dopant selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

5           a) Préparation de la solution de poly(méthacrylate de méthyle) et de plastifiant dans de l'acide dichloroacétique.

10           On prépare 5 ml de solution en mélangeant 1 g de poly(méthacrylate de méthyle) et 0,35 g de dibutylphtalate avec de l'acide dichloroacétique, par agitation vigoureuse.

15           b) Préparation du matériau composite conducteur.

20           On mélange 0,5 ml de la solution de poly(méthacrylate de méthyle) et de plastifiant dans de l'acide dichloroacétique avec 0,683 ml de la solution d'acide dichloroacétique contenant 2,14 mg d'éméraldine base et 5,56 mg de l'ester di-2-éthylhexylique de l'acide 1,2-benzène dicarboxylique-4-sulpho. On homogénéise le mélange par agitation vigoureuse.

25           On coule des films à partir de ce mélange par évaporation lente de l'acide dichloroacétique à 40°C. Les films secs ont une teneur en éméraldine base de 1,5 % en poids.

30           La conductivité des films ainsi obtenus, mesurée en utilisant la technique standard à quatre pointes, est de 0,55 S/cm.

### **Exemple comparatif 3.**

35           On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 3 pour préparer un matériau composite à partir des mêmes solutions, sauf que l'on n'introduit

pas de plastifiant (dibutylphtalte). La conductivité des films obtenus ayant une teneur en éméraldine base de 1,5 % en poids, est de 0,05 S/cm, c'est-à-dire un ordre de grandeur inférieur à la valeur obtenue dans l'exemple 3.

#### Références citées

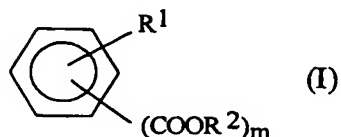
- [1] : Synthetic Metals, 21, 1987, pp. 21-30.
- 10 [2] : Polymer, 34, n°20, 1993, pp. 4235-4240
- [3] : Synthetic Metals, 48, 1992, pp. 91-97.
- [4] : J. Chem. Phys., 103, 22, 1995, pp. 9855-9863.
- [5] : Polymer Preprints, 36, 1995, pp. 396-397.
- [6] : J. Phys. : Condens. Matter, 10, 1998,  
15 pp. 8293-8303.
- [7] : Physical Review B, 50, 1994, pp. 13931-13941.
- [8] : WO-A-98/05040
- [9] : P.M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou  
et D. Djurado dans Synthetic Metals, 95, 1998,  
20 pp. 29-45.



## REVENDICATIONS

1. Acide sulfonique ou phosphonique  
répondant à la formule :

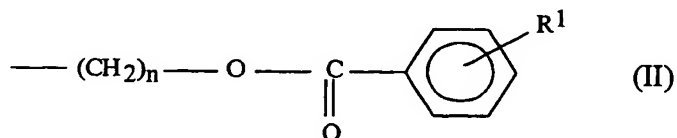
5



10 dans laquelle :

- $R^1$  représente  $-SO_3H$  ou  $PO_3H_2$ ,
- $R^2$  est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et  
m est égal à 1 ou 2, ou
- $R^2$  est un groupe de formule :

15



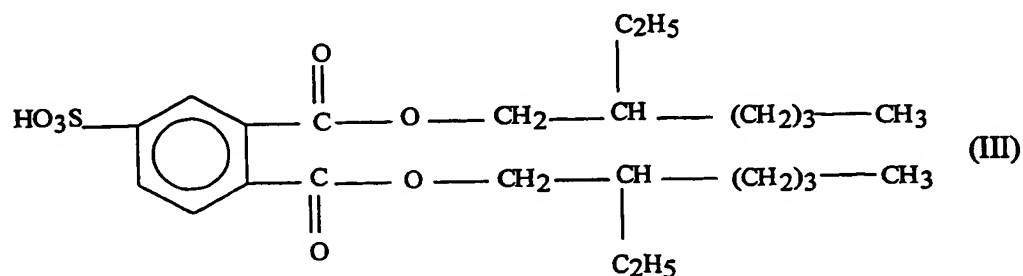
20 dans laquelle  $R^1$  est tel que défini ci-dessus et n est  
un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1.

2. Acide sulfonique ou phosphonique selon  
la revendication 1, dans lequel m est égal à 2.

3. Acide sulfonique ou phosphonique selon  
25 la revendication 1, dans lequel m est égal à 1.

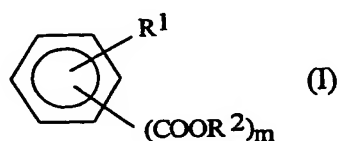
4. Acide sulfonique selon la revendication  
1, répondant à la formule :

30



5. Procédé de préparation d'un acide  
sulfonique ou phosphonique répondant à la formule :

10

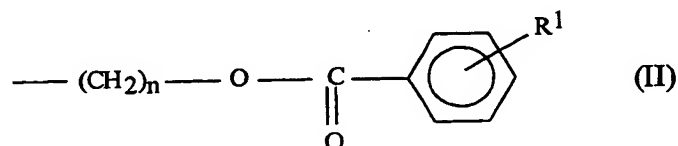


dans laquelle :

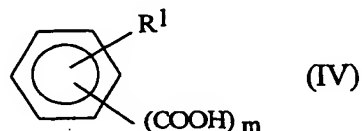
15

- $R^1$  représente  $-SO_3H$  ou  $PO_3H_2$ ,
- $R^2$  est un groupe alkyle linéaire ou ramifié et  
m est égal à 1 ou 2, ou
- $R^2$  est un groupe de formule :

20



dans laquelle  $R^1$  est tel que défini ci-dessus et n est  
un nombre entier allant de 1 à 16, et m est égal à 1,  
25 qui consiste à estérifier un acide de formule :



30

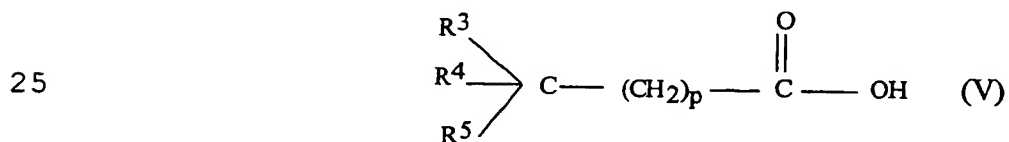
dans laquelle  $R^1$  et  $m$  sont tels que définis ci-dessus, par un alcool de formule  $R^2OH$  dans laquelle  $R^2$  est tel que défini ci-dessus.

5 6. Composition pour la fabrication de films de polyaniline, constituée par une solution dans un solvant organique d'une polyaniline sous la forme éméraldine base et d'un dopant constitué par un acide sulfonique ou phosphonique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

10 7. Composition pour la fabrication d'un matériau composite conducteur comprenant :

- un solvant organique,
- une polyaniline sous la forme éméraldine base,
- un dopant constitué par un acide sulfonique ou
- 15 phosphonique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
- un polymère isolant, et
- un plastifiant du polymère isolant.

20 8. Composition selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle le solvant est un dérivé halogéné d'un acide carboxylique de formule :



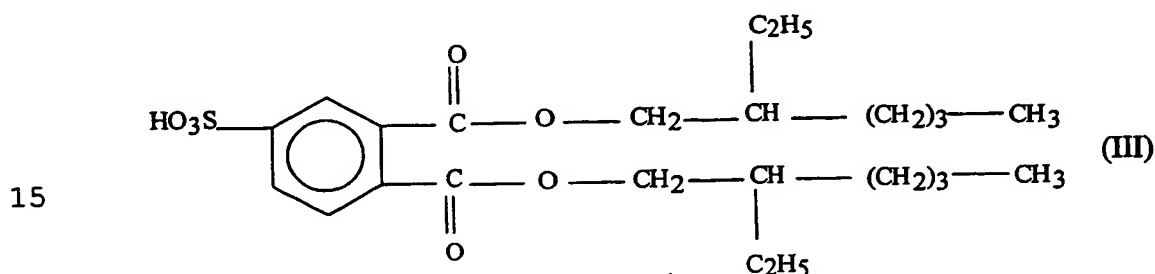
dans laquelle  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$  qui peuvent être identiques ou différents, représentent H ou un atome d'halogène

30 choisi parmi F, Cl et Br, au moins l'un des  $R^3$ ,  $R^4$  et  $R^5$

représentant un atome d'halogène, et p est égal à 0,1 ou 2.

9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle le solvant est choisi parmi les acides dichloroacétique, trifluoroacétique, difluoroacétique, chlorodifluoroacétique, 2-chloropropionique, 2-bromobutyrique et 2,2-dichloro-propionique.

10. Composition selon la revendication 6 ou 7, dans laquelle l'acide sulfonique répond à la formule :



et le solvant est l'acide dichloro-acétique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans laquelle les teneurs en polyaniline et en dopant de la solution sont telles que le rapport molaire du dopant à la polyaniline sous la forme éméraldine base est dans la gamme de 0,4 à 0,6.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans laquelle la teneur en polyaniline de la solution est de 0,1 à 1 % en poids.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans laquelle le polymère isolant est choisi parmi le polystyrène, le poly(méthacrylate de méthyle), les polymères

cellulosiques, les poly(chlorure de vinyle), les polycarbonates, les polyesters et les polyuréthanes.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans laquelle le plastifiant est  
5 choisi parmi les diesters des acides phtaliques, les diesters d'acides dicarboxyliques, et les triesters de l'acide phosphorique.

15. Procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur contenant une polyaniline,  
10 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- préparer une composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, et

- former à partir de ladite composition le matériau composite conducteur par évaporation  
15 du solvant.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on prépare la composition en mélangeant une première solution de polyaniline et du dopant dans le solvant à une deuxième solution dans le  
20 même solvant du polymère isolant et du plastifiant.

17. Matériau composite conducteur de l'électricité comprenant une matrice de polymère isolant dans laquelle sont répartis une polyaniline conductrice dopée par un acide sulfonique ou  
25 phosphonique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, et un plastifiant du polymère isolant.

18. Matériau composite selon la revendication 17, dans lequel le polymère isolant est le poly(méthacrylate de méthyle).

19. Matériau composite selon l'une  
30 quelconque des revendications 17 et 18, qui comprend :

a) 0,06 à 10 % en poids de polyaniline et de dopant,

b) 55 à 99,9 % en poids de polymère isolant, et,

c) jusqu'à 44,94 % en poids de plastifiant du polymère isolant.

5